



TITLE:

B6 濃厚コロイド系における偏析現象(配位相転移の研究,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

蓮, 精

CITATION:

蓮, 精. B6 濃厚コロイド系における偏析現象(配位相転移の研究,基研研究会報告). 物性研究 1976, 26(2): B74-B80

ISSUE DATE:

1976-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89157>

RIGHT:

参 考 文 献

- 1) J. A. Barker: Lattice Theories of the Liquid State (Pargamon, Oxford, 1964)
- 2) Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda: Prog. Theor. Phys. **52** (1974) 1105
- 3) W. G. Hoover, W. T. Ashurst and R. Grover: J. Chem. Phys. **57** (1972) 1259
- 4) L. G. Caron: J. Chem. Phys. **55** (1971) 5227
- 5) D. A. Young: J. Chem. Phys. **58** (1973) 1647
- 6) E. M. Gosling and K. Singer: Proc. Int. Conf. Thermodynamics, IUPAP & IUPAP (1970) 303
- 7) L. V. Woodcock and K. Singer: Trans. Faraday Soc. **67** : 12 (1971)
- 8) J. M. Hammersley and D. C. Handscomb: Monte Carlo Methods, J. Willey & Sons Inc. N.Y. (1964)

B 6

濃厚コロイド系における偏析現象

東教大光研 蓮 精

偏析は、わづかに不純物を含んだ系が結晶する場合、殆ど必ず起る現象である。つまり結晶化に際し不純物が結晶から押し出されてしまう。単分散コロイドの結晶化においても同様な現象が見られ、しかも、それが斥力相互作用の下で起るので、この偏析は恐らく、配位的なエントロピー効果によって起っているのであろうと思われる。

現在の所、甚だ定性的な観察を行ったのみであるが、ここに写真によって説明する。

実験は甚だ単純である。乳化重合操作での失敗のため、大型(径 $2\sim 6\mu$)の粒子を含んでしまった、単分散ラテックス(径 1μ)の沈降を、底面を透して顕微鏡で観察した。セルは図1に示す如き寸法である。このセルに2%位の粒子濃度で、イオン濃度は 10^{-5} moles/l (この濃度ではコロイド相互作用は斥力のみ)のラテックスを入れ、顕微鏡のステージにのせて観察を続ける。一週間で殆ど最終状態に到達する。その間、十数回にわたり撮影した写真の中、主なものを図3, 4, 5(a), 5(b), 6に示す。記入

してある「時間」は試料注入後の経過時間である。

経過の大略は図2に示したが、その段階は次の如くである。第一段は通常の沈降で、大型粒子が先づ沈む（図3）。次に、小型の粒子で数の上では圧倒的な多数派が沈み、先に沈んだ大型粒子のスキ間をくぐって底面に到達し、顕微鏡の視野に現れる（図4）。その中、②大型粒子は小型粒子のために押し上げられて視野から姿を消し、視野は不揃いではあるが小型のみとなり、時間の経過と共に濃厚になって、order 形成が始まり偏析が起る（Fig. 5 (a)）

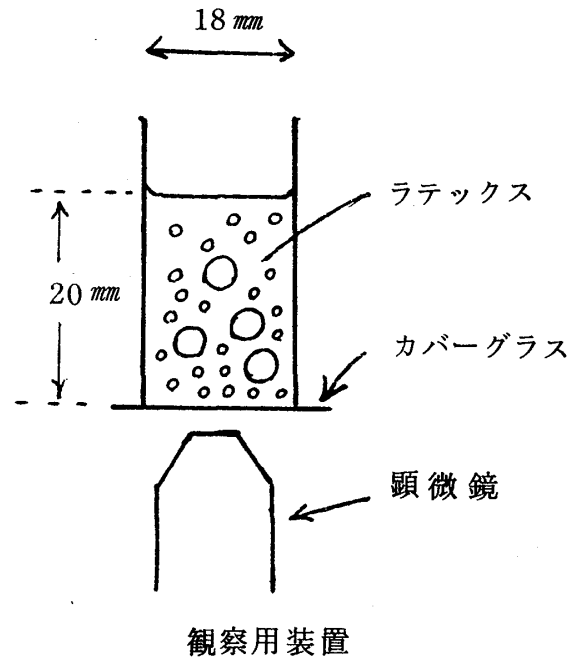
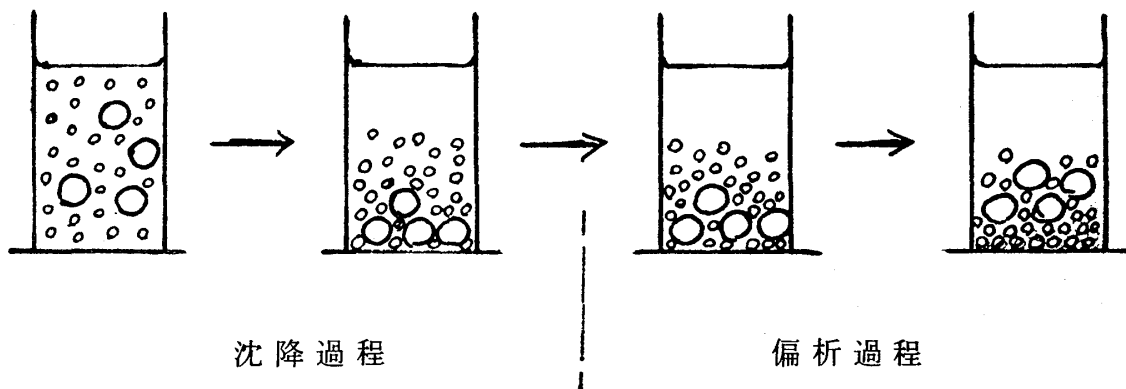


図 1



沈澱と偏析過程の図式的説明：右の二つは沈澱の過程、この段階は、正常の沈澱で、大きな粒子が先で沈降する。左の二つは、偏析過程、小さな多数派粒子が大粒子を追い出している。

図 2

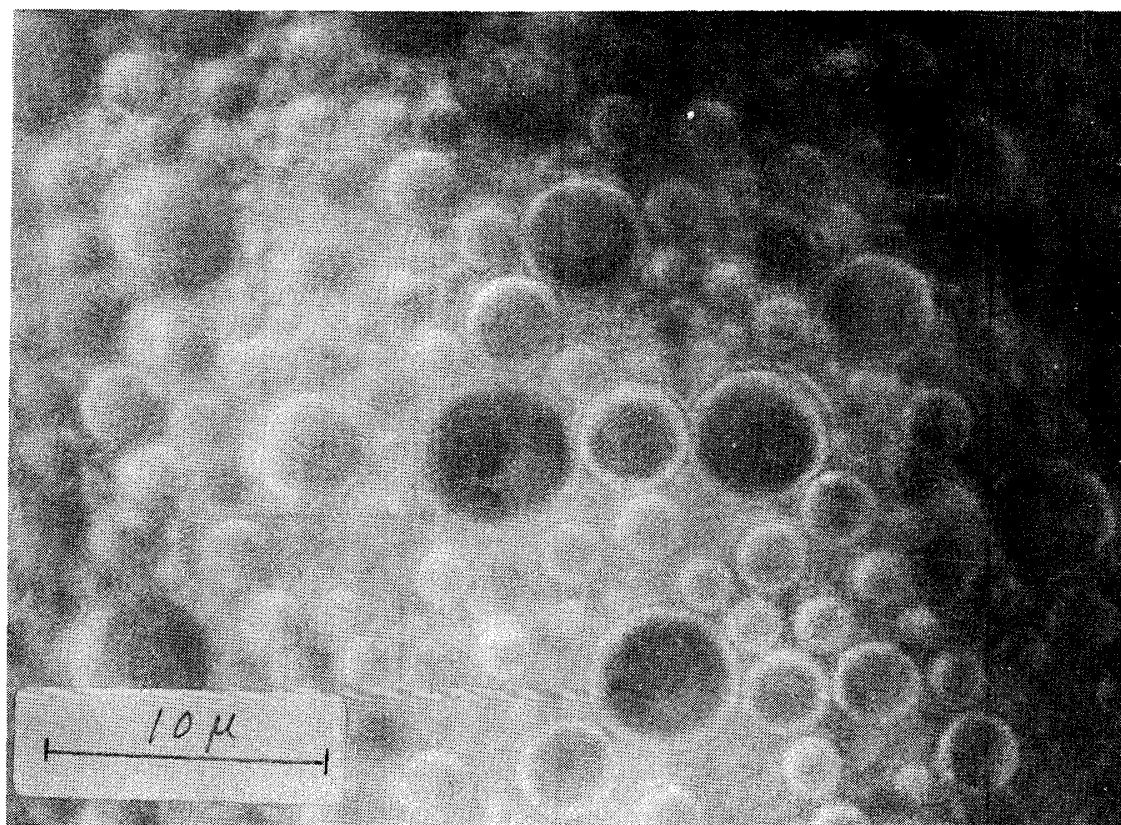


Fig 3 (10 hours)

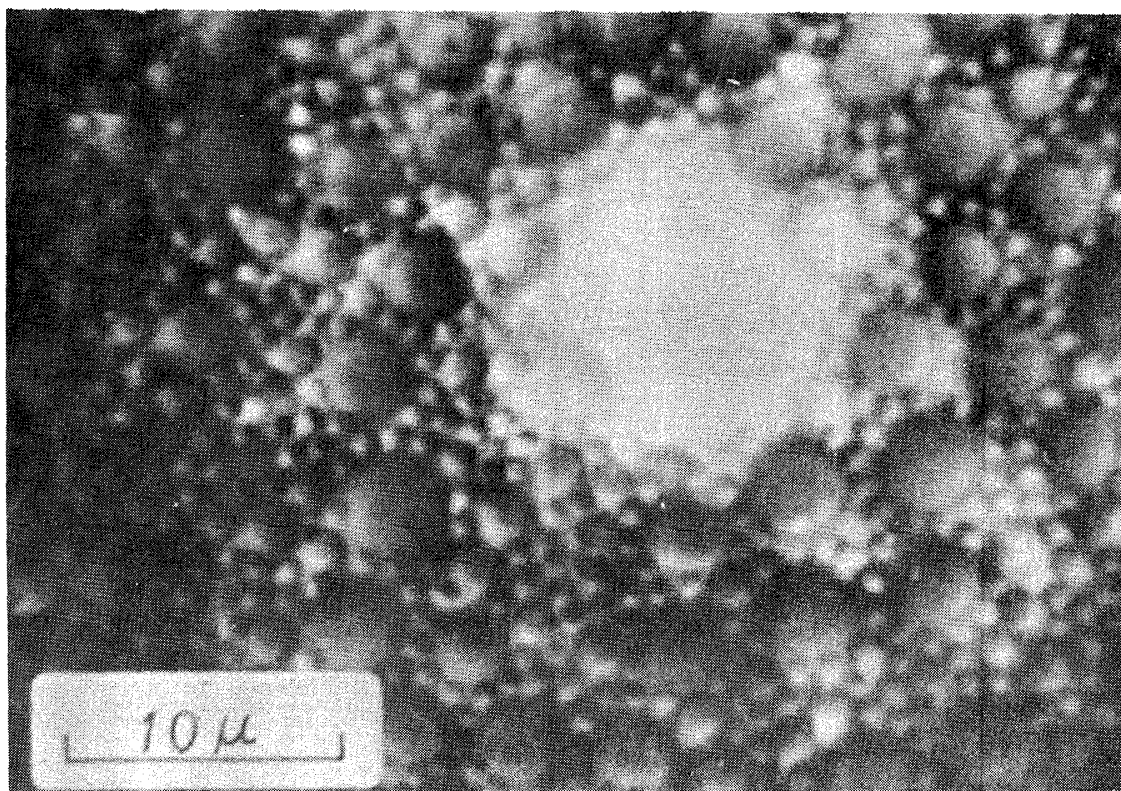


Fig 4 (30 hours)

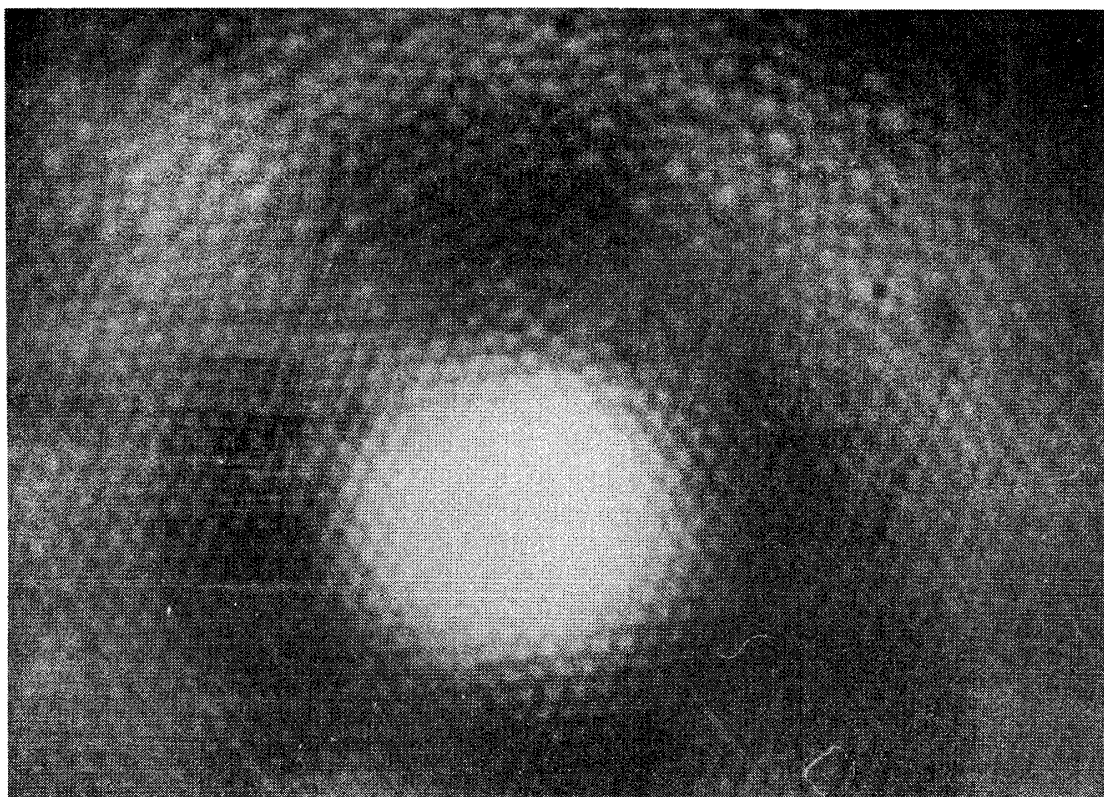


Fig 5 (a) (70 ~ 80 hours)

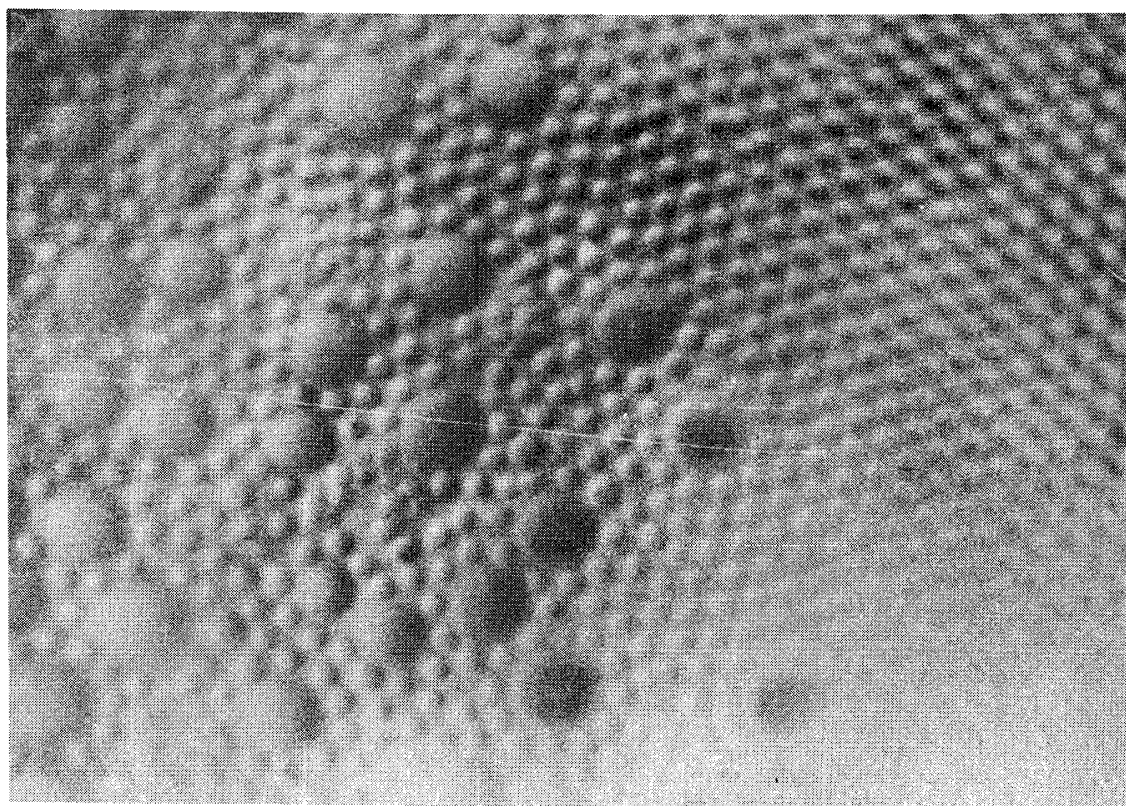


Fig 5 (b) (70 ~ 80 hours)

また、時により、Fig 5(b) のように、大型粒子を直接、偏析しながら order が生長して行くこともある。

上に述べたように、この偏析現象は濃度が高くなると発生するものであり、必ずしも order の発生を必要としないようにも見えるが、未だ明らかではない。

もう一つ、偏析に伴う現象は、偏析された粒子が、何か“order”を作るらしいことである。それは、不純物粒子が単分散であるとき顕著である。図6にその一例を示す。3000 Å の粒子の中に 1 μ の粒子が存在し、1 μ 粒子は偏析されて、何か order らしきものを作っている。

この様な偏析作用は極端な異形不純物との混合系では、さらに顕著である。

図7、8に示すのは、単分散金コロイド（粒径～3000 Å）の中に棒状の粒子（金）が混合した系、及び板状（金）粒子が混合した場合である。偏析された粒子は大型で重いため、押し上げられることがなく、底面上に残存する。そのため偏析の効果は極めて明瞭に観察される。図8の中で暗い帯状の領域が偏析された板状粒子の集りである。こ

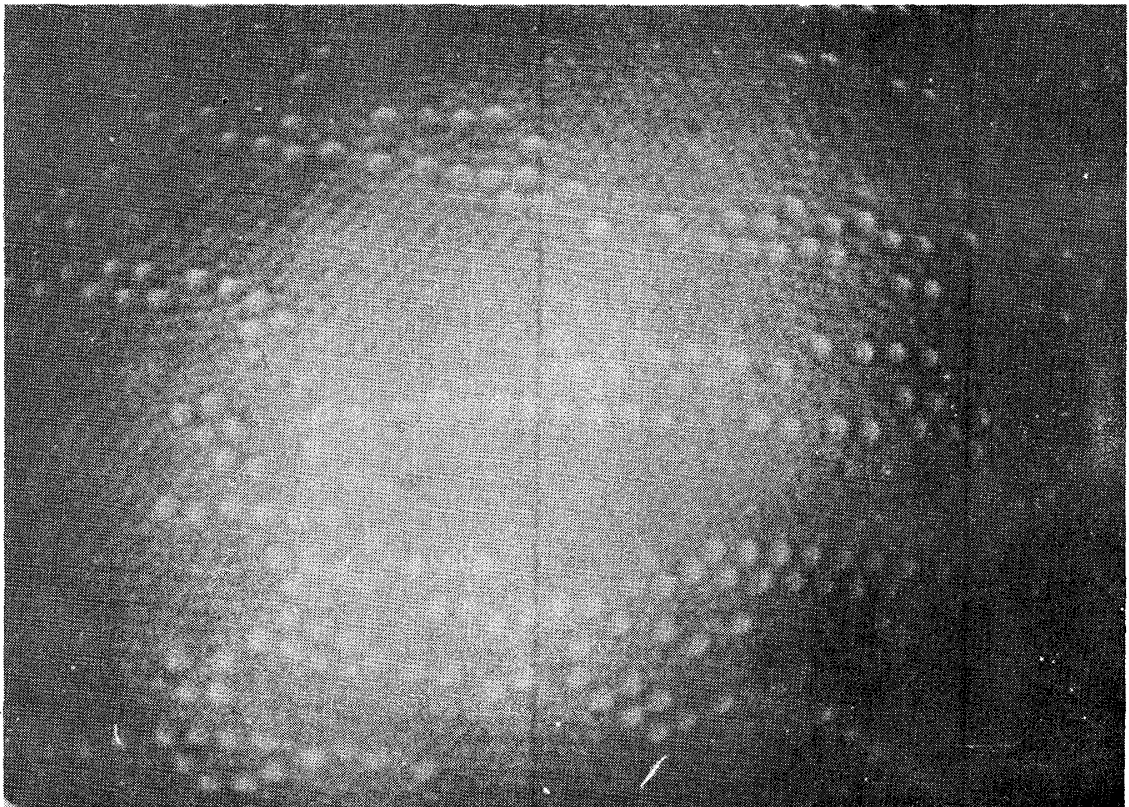


Fig 6

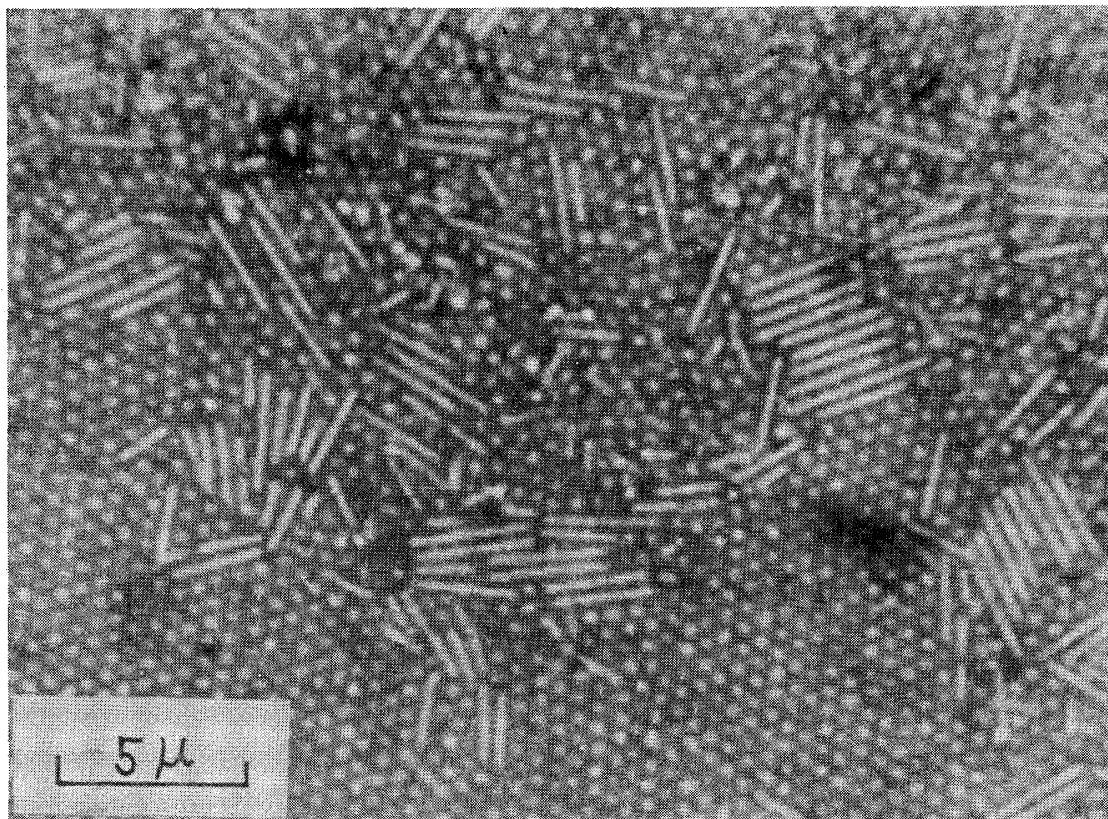


Fig 7

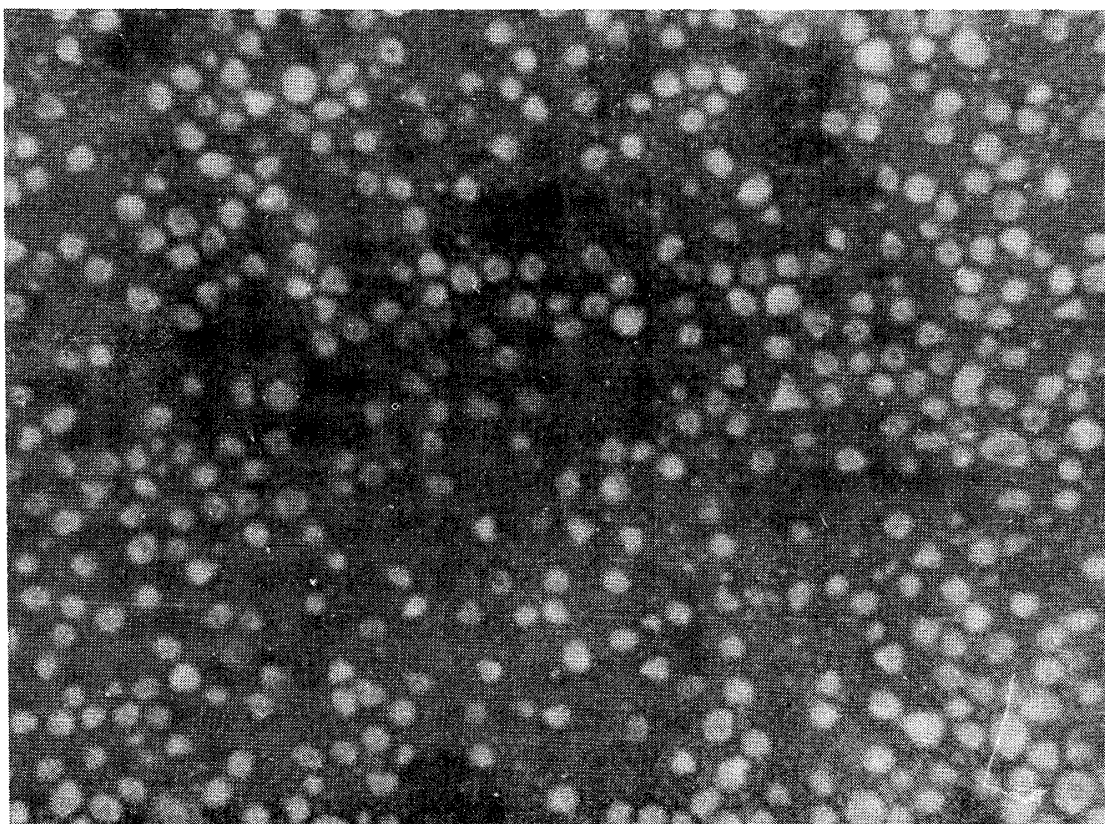


Fig 8

蓮 精・高野 薫・蓮 精

これらの板は、紙面に垂直になったため暗く見えている。板状に見えているのは、未だ偏析されずに残っている板で、これは紙面に平行になっているのでよく見える。

この金コロイドも、塩濃度は 10^{-5} moles/l の桁で、粒子間相互作用は斥力のみである。

以上は、極めて粗雑であるが、偏析現象の視覚的観察の結果を述べた。

工業上、粒子の混合系において、やはり、異径粒子が別れてしまう現象があると聞いているが、あまり確かではない。

今後、この現象の定量的な観察を進めるべく準備中である。

B 7

単分散ラテックスの相転移圧の測定

東教大光研 高 野 薫
蓮 蓮 精

〔序 論〕

単分散ラテックスの示す相転移は配位相転移と考えられる。我々は最近ラテックスの相転移圧を測定したが、その結果、分散媒の電解質濃度が高いときは Alder 転移の圧力と一致することがわかった。

ラテックス粒子は水中に分散しているので粒子系の圧力は浸透圧に他ならない。しかしラテックス粒子は原子に較べて大きいので、粒子数密度は小さい。本実験に用いた直径 5040\AA のポリスチレンラテックスでは Alder 転移がおきるときの数密度は $8.2 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ と推定される。したがって浸透圧は非常に低く測定が難しい。そこで我々は沈降圧を利用した。

ラテックスを試験管に入れて一定温度下に数年保存すると沈降平衡に達する。試験管の下部程、粒子濃度が高く最上部は透明な水の層、それから次第に粒子濃度が上昇し、白濁の度合が上昇する。不定形状態の濃度が高く、より下の部分では微弱な色彩を帯びたコヒーレントな散乱光が観察される。これは液体に特有の Short range order の散乱で